

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

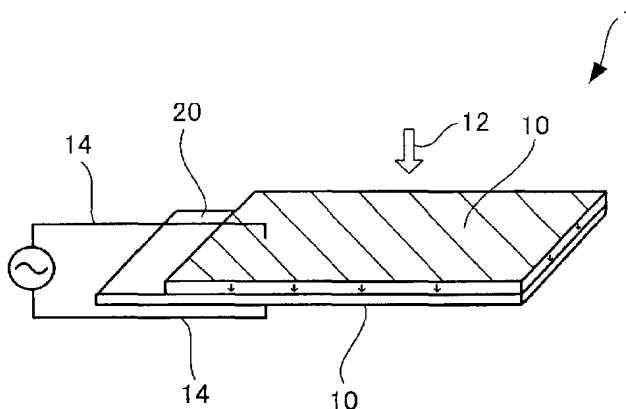
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/064699 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 41/08, 41/187, 41/22, H03H 9/17, H04R 17/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019376
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 24 日 (24.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-433017
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J F E ミネラル株式会社 (JFE MINERAL COMPANY) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP). 株式会社富士セラミックス (FUJI CERAMICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒4180111 静岡県富士宮市山宮 2 3 2 0 - 1 1 Shizuoka (JP).
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 小川 敏夫 (OGAWA, Toshio) [JP/JP]; 〒4378555 静岡県袋井市豊沢 2 2 0 0 番地の 2 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 小杉 佳男, 外 (KOSUGI, Yoshio et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 3 丁目 3-3 ペリカンビル 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PIEZOELECTRIC DEVICE

(54) 発明の名称: 圧電デバイス



thereby producing a unimorph (1) (or bimorph (2)).

(57) Abstract: A unimorph (or bimorph) device produced by joining a metal plate and a piezoelectric single crystal having a giant lateral effect piezoelectric performance such that the electro-mechanical coupling coefficient k_{31} of lateral vibration mode is 70% or more. The electro-mechanical coupling coefficient k_b of bending vibration mode of the unimorph (or bimorph) is 50% (or 60%) or more. This piezoelectric device has extremely favorable time-varying characteristic. A giant lateral effect piezoelectric characteristic is imparted to a plate single crystal (10) of PZNT or PMNT by transforming it into a monodomain state in the direction of the thickness and in the plane of the plate, and the monodomain single crystal (10) not degraded with time is joined to a metal plate (20),

(57) 要約: 横振動モードの電気機械結合係数 k_{31} が 70% 以上の巨大横効果圧電性能を有する圧電単結晶と金属板を貼り合わせたユニモルフ (又はバイモルフ) 素子で屈曲振動モードの電気機械結合係数 k_b がそれぞれ 50% (又は 60%) 以上であり、極めて経時特性の良好な圧電デバイスを提供する。PZNT 又は PMNT の板状単結晶 10 を厚み方向及び板面内でモノドメイン化して巨大横効果圧電特性を付与すると共に、経時劣化しない単結晶 10 をモノドメインのまま金属板 (シム板) 20 に貼り合わせ、ユニモルフ 1 (又はバイモルフ 2) を製造する。

WO 2005/064699 A1

明 細 書

圧電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、圧電デバイスに関し、さらに詳しくは、巨大横効果圧電特性を付与した圧電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 本発明者らは、圧電単結晶素子の分極方向（縦方向振動モード）の電気機械結合係数(k_{33})が80%以上の値をもつことにより、多種の用途に供されているにも拘わらず、分極方向に直交する方向（横方向振動モード）の電気機械結合係数(k_{31})が28〜62%と前記分極方向（縦方向振動モード）の電気機械結合係数(k_{33})より低いことに着目した。このように、分極方向（縦方向振動モード）で大きな電気機械結合係数(k_{33})を有していながら、分極方向に直交する方向（横方向振動モード）の電気機械結合係数(k_{31})が小さく、且つばらつきが大きい原因を鋭意研究した。その結果、当該原因は、分極された圧電単結晶素子の分極方向と直交する方向に関する電気双極子の形成するドメイン構造が単一ドメイン（モノドメイン）ではなく、複数個のドメイン（マルチドメイン）で形成されていることにあると考え、該ドメイン構造をモノドメインに制御すれ（モノドメイン化という）ば、従来より性能の優れた圧電単結晶素子が製造できると結論した。モノドメインであることは、試料を透過型偏光顕微鏡でクロスニコル（直交偏光）下での観察や単結晶板のインピーダンスの周波数応答から得られる振動モード（基本的にはモノドメインが振動すれば、一つの振動モード群しか得られない）を解析すれば、容易に判断できる。

[0003] そして、本発明者は、この知見を基にして、先に、分極方向の縦方向振動モードの電気機械結合係数 $k_{33} \geq 80\%$ で、且つ圧電歪定数 $d_{33} \geq 800\text{pC/N}$ を持つ圧電単結晶材料において、分極方向に直交する方向の横方向振動モードの電気機械結合係数 $k_{31} \geq 70\%$ で、且つ圧電歪定数 $-d_{31} \geq 1200\text{pC/N}$ を持ち、さらに k_{31} に関する分極方向に直交する方向の横方向振動モードの共振周波数(f_r)と素子の振動方向の長さ(L)の積である周波数定数($fc_{31} = f_r \cdot L$)の値 $fc_{31} \leq 650\text{Hz} \cdot \text{m}$ であることを特

徴とする巨大横効果圧電性能をもつドメイン制御圧電単結晶素子及びその製造方法を開発している(例えば、特許文献1参照。)

[0004] また、圧電単結晶材料が、下記(a)又は(b)であるドメイン制御圧電体単結晶素子も開発している。

[0005] (a) $X \cdot \text{Pb}(A_1, A_2, \dots, B_1, B_2 \dots)O_3 + (1-X)\text{PbTiO}_3$ ($0 < X < 1$) からなる固溶体であって、 A_1, A_2, \dots は Zn, Mg, Ni, Lu, In 及び Sc からなる群から選ばれた1又は複数の元素、 $B_1, B_2 \dots$ は Nb, Ta, Mo 及び W からなる群から選ばれた1又は複数の元素で、 A_1, A_2, \dots のイオン価をそれぞれ $a_1, a_2 \dots$ 、化学式中の構成比を $Y_1, Y_2 \dots$ 、 $B_1, B_2 \dots$ のイオン価をそれぞれ $b_1, b_2 \dots$ 、化学式中の構成比を $Z_1, Z_2 \dots$ 、とした時に、化学式 $\text{Pb}(A_1 Y_1 a_1, A_2 Y_2 a_2, \dots, B_1 Z_1 b_1, B_2 Z_2 b_2 \dots)O_3$ における括弧内の元素群のイオン価の総和 W が $W = a_1 \cdot Y_1 + a_2 \cdot Y_2 + \dots + b_1 \cdot Z_1 + b_2 \cdot Z_2 + \dots = 4 +$ の電荷を満たすものであること。

(b) 上記(a)に、Mn, Cr、の1又は2種を0.5ppm〜1質量%添加したものであること。

[0006] 一方、聴覚・言語障害者の手首に取り付けられるデータ処理部に接続され、指先に装着される触覚部内に圧電単結晶素子の振動板を設け、この素子に圧電材料の中で最大の電気機械結合係数と、極めて高い圧電定数を付与し、低電圧で大きな変位量と力を得、音声等の音響情報を周波数分解し、各触覚ピンを上下に振動させ、正確な振動パターン情報を、指先の皮膚に連続して伝達する技術がある(例えば、特許文献2参照。)

[0007] この技術は、圧電材料を $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) と、 PbTiO_3 (PT) との固溶体単結晶 $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ (PZNT91/9) としており、そのピエゾ効果により音声信号を振動パターンに変換し、振動ピンを介して指先に振動刺激を呈示する。この触覚刺激装置では、上下のピエゾ板間に導電板を挟んで一体化し、一端側から複数状の切り込みを形成し、複数本のピエゾ・バイモルフ・エレメントとし、ピエゾ板或いは導電板のいずれか一方を共通電極とし、他方をセグメント電極とし、回路基盤のピエゾ・バイモルフ・エレメントの先端部に所定長さの金属線を夫々固定した構造を採用している。

[0008] また、指先に装着される触覚部内に設けられる振動板を圧電単結晶素子であるPZNT91/9とし、圧電材料の中で最大の電気機械結合係数($k_{33} = 92\%$)と、高い圧電定数($d_{33} = 1500 \text{ pC/N}$)とを得ることにより、低電圧で大きな変位量と力を得、音声等の音響情報を周波数分解し、正確な振動パターン情報を、指先の皮膚感覚に連続して伝達する聴覚補助装置の触覚部としたものである。しかしながら、この技術では、横効果圧電性能、特に本発明者らが見いだした巨大横効果圧電性能(ドメイン制御により分極方向に直交する方向の横方向振動モードの電気機械結合係数 $k_{31} \geq 70\%$ で、且つ圧電歪定数 $-d_{31} \geq 1200 \text{ pC/N}$ とする)については全く記述がない。

特許文献1: 特開2003-282986号公報(第2-8頁、図1)

特許文献2: 特開2002-169462号公報(第2-6頁、図1)

発明の開示

[0009] 本発明者らは、ドメイン制御により横振動モードの電気機械結合係数 k_{31} で70%以上が得られた $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 固溶体単結晶(例えば、具体的組成として $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]_3\text{O}_{31}$; 以下、PZNT91/09と略す)や $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 固溶体単結晶(以下、PMNTと略す)等から成る圧電単結晶板と金属板とを貼り合わせた圧電ユニモルフ又は圧電バイモルフ素子、あるいはさらに単結晶板と金属板とを繰り返し積層化した素子で、その屈曲振動モードの電気機械結合係数 k_b がそれぞれ50%、60%以上であり、かつ、極めて経時(エージング)特性の良好な圧電デバイスを新規に開発したのである。

[0010] 従来のこれらと類似の単結晶を利用した圧電デバイスでは、その圧電性能に限界があり、さらに経時による圧電特性の変化(劣化)が大きく、この2つの問題が実用化を阻んでいたからである。つまり、本発明は、圧電性能を高めた巨大横効果圧電特性を有する単結晶から成る圧電デバイスであって、さらに圧電特性の経時劣化の少ない圧電デバイスを提供することを目的としている。

[0011] 本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、次の技術手段を講じたことを特徴とする圧電デバイスである。すなわち、本発明は、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 固溶体単結晶(PZNT)又は $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ (PMNT) 固溶体単結晶

晶から成る単結晶板を厚み方向及び板面内でモノドメイン化して巨大横効果圧電特性を付与した単結晶板を、モノドメインのまま金属板に貼り合わせて構成したことを特徴とする圧電デバイスである。この圧電デバイスは、前記単結晶板と金属板とを繰返し積層した圧電デバイスとしてもよい。なお、本発明の上記PZNT又はPMNTは、上記特許文献1に記載されているような圧電単結晶材料を含むものである。

- [0012] 上記圧電デバイスにおいて、モノドメイン化した前記単結晶板は、圧電特性値が分極直後の値を等値のまま保持し、経時劣化を生じない単結晶板を備えている。また本発明では、前記圧電デバイスが圧電ユニモルフであって、その屈曲振動モードの電気機械結合係数 k_b が50%以上である圧電デバイスを提供する。また、前記圧電デバイスが圧電バイモルフであって、その屈曲振動モードの電気機械結合係数 k_b が60%以上の圧電デバイスを提供する。ここで、上記「圧電特性値」とは、圧電ユニモルフやバイモルフのようなデバイスでは、屈曲振動モードの電気機械結合係数 k_b であるが、一般的に横振動モードを利用するデバイスでは「そのデバイスの振動がもつ電気機械結合係数 k 」と定義される。
- [0013] さらに、本発明の圧電デバイスでは、モノドメイン単結晶板の6面をドメイン壁の移動を阻止する面とするのが好適であり、さらに、単結晶板を貼り合わせる金属板及び接着層をドメイン壁の移動を阻止する部材とすることで、圧電特性の経時劣化を効果的に防止することができる。
- [0014] 本発明の圧電デバイスは、以上のように構成されているので、従来の圧電デバイスに比し、横効果圧電特性が飛躍的に大きく、つまり巨大横効果圧電性能を有し、屈曲振動モードの電気機械結合係数 k_b を大きな値にすることができ、かつ、これらの圧電特性の経時劣化がないという優れた効果を奏するものである。ここで、「経時変化しない」とは、例えば10000時間後において、当初の(分極直後の)値の $\pm 2.5\%$ (トータルで5%)以内に収まっていることをいう。また、本発明の圧電デバイスは、すぐれた圧電特性を有するので、精密機械器具部品、リレー、ポジショナ、モータその他の電気機器、ピックアップ、スピーカ等の音響装置、通信・情報入出力媒体、各種計測装置、又は医療器械器具・補助具等広範な圧電センサ及びアクチュエータ等の産業分野に利用することができる。

図面の簡単な説明

- [0015] 図1は実施例の圧電デバイスの斜視図である。
- 図2は実施例の圧電デバイスの斜視図である。
- 図3は実施例に用いた単結晶板の斜視図である。
- 図4は実施例に用いた単結晶板の周波数特性を示すグラフである。
- 図5は比較例のセラミックスの周波数特性を示すグラフである。
- 図6は実施例の圧電デバイスの周波数特性を示すグラフである。
- 図7は比較例の圧電デバイスの周波数特性を示すグラフである。
- 図8は実施例の圧電デバイスの周波数特性を示すグラフである。
- 図9は比較例の圧電デバイスの周波数特性を示すグラフである。
- 図10はバイモルフの特性の経時変化を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。
- [0017] 図3は、本発明の実施例の圧電デバイスを構成する圧電単結晶10を示す斜視図である。この圧電単結晶10は、ドメイン制御により、厚み方向に分極11した板状圧電体であって、横振動モードの電気機械結合係数 k_{31} が70%以上で、圧電歪定数 $-d_{31}$ が1200pC/N以上(つまり、巨大横効果圧電特性)を有するモドメイン単結晶板である。このような巨大横効果圧電特性は、結晶の(100)面のみで得られ、PZNTが菱面体晶をとる80℃以下の分極温度で得られ、モドメインが得られる十分な分極電界を印加することによって得られる。なお、飽和分極後の誘電特性及び圧電特性の室温での経時変化は(100)面及び(111)面では起らない。
- [0018] 図1は、実施例の圧電ユニモルフ1を示す斜視図、図2は、実施例の圧電バイモルフ2を示す斜視図である。横効果圧電性を利用する本発明の圧電デバイス1、2の代表的なものは、図3に示す厚み方向に分極した板状圧電体(圧電単結晶)10を、図1の矢印12で示すように、分極方向を合わせて、ほぼ同一形状の金属板(シム板)20に接着剤で貼り合わせた圧電ユニモルフ1と、さらに図2の矢印13で示すように、分極方向を合わせて、反対側に圧電体(圧電単結晶)10を貼った圧電バイモルフ2である。

- [0019] これら二つの圧電体10の分極方向12、13の組合せは、それぞれシリーズ型とパラレル型と呼ばれる。ここで、図2に示した圧電デバイス2の圧電体10、10の分極方向は、シリーズ型である。上下の圧電体10の電極面を測定治具14で挟むことにより、そのユニモルフ又はバイモルフの誘電特性や圧電特性を測定することができる。
- [0020] 本発明の圧電デバイス1、2は、次のようにして作製することができる。
- [0021] 先ず、図3に示すような、例えば、長さ13mm×幅4.0mm×厚さ0.36mmの板状の $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]_3\text{O}$ (PZNT91/09) 単結晶10を、分極電界制御により、モノドメイン化を図った。次に、素子インピーダンスの周波数特性を測定し、巨大横効果圧電性(k_{31} が70%以上で $-d_{31}$ が1,200 pC/N以上)の値を確認した。
- [0022] 図1、図2に示す金属板(シム板)20として、例えば、長さ15mm×幅4.0mm×厚さ0.10mmの形状からなる42ニッケル合金、及び長さ15mm×幅4.0mm×厚さ0.20mmの形状からなるリン青銅の2種類を使用した。
- [0023] 接着剤については、接着固化温度が、例えばPZNT91/09圧電単結晶の場合、80℃以下の1液性又は2液性の2種類の接着剤を用い、その接着状態及び接着時の作業性等をそれぞれ検討した。2液性の接着剤は、主剤と固化剤とからなるものである。圧電ユニモルフ又は圧電バイモルフの誘電損失及び比誘電率(ϵ_r (relative dielectric constant)の略で、 $= \epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ で定義する。 ϵ_0 は真空の誘電率)を測定することにより、接着の均一性や接着層の厚さなどの接着剤の接着性及び接着剤が誘電特性に与える効果を明らかにした。圧電バイモルフの試作はシリーズ型で行った。
- [0024] 比較のために、同一形状で横振動モードの圧電性が大きなPZT系圧電セラミックス($k_{31}=37\%/d_{31}=-330$ pC/N)からなる圧電ユニモルフ及び圧電バイモルフも作製した。
- [0025] 次に、圧電デバイスの振動特性の評価を行った。
- [0026] まず、インピーダンスの周波数特性を測定することにより、圧電ユニモルフ又は圧電バイモルフの屈曲振動モードを含めた振動特性の解析を行った。屈曲振動モードの電気機械結合係数 k_b を算出し、圧電単結晶のもつ巨大横効果が圧電デバイスに生かされたかどうかについて、圧電セラミックスを使用した圧電デバイスと比較しながら

評価した。これらの結果を表1に示した。なお、表1の各数値は、以下のようにして求めたものである。

- [0027] k_{31} , d_{31} 及び k_b は、分極処理後の圧電単結晶素子及びそれを利用したデバイスについて、インピーダンス・ゲイン・フェイズ・アナライザー (HP社製、装置番号:HP4194A) を用いて得られた k_{31} 及び k_b モードのインピーダンスカーブと位相から既知の計算式 (電子材料工業会標準規格:EMAS-6008, 6100参照) によって算出した。また、比誘電率 ϵ_r は、分極処理後の圧電単結晶素子について、インピーダンス・アナライザー (YHP社製、装置番号:YHP4192A LF IMPEDANCE ANALYZER) を用いて得られた静電容量 (キャパシタンス) とその素子形状を用いて計算した。さらに、圧電歪定数 (d_{33}) は、中国製の d_{33} メータ (INSTITUTE of ACOUSTICS ACADEMIA SINICA 製:PIEZO d_{33} METER Model ZJ-30) を用いて直接測定した。

[0028] [表1]

	No.	材料	状態	ϵ_r	d_{33} (pC/N)	k_b (%)	k_{31} (%)
圧電体	A	単結晶	分極後	3670	1960	—	78.1
	B	単結晶	分極後	4205	2345	—	70.8
	C	単結晶	分極後	4160	3010	—	86.2
	D	単結晶	分極後	4409	2800	—	85.6
	a	セラミックス	分極後	5832	705	—	37.3
	b	セラミックス	分極後	5704	742	—	37.0
	c	単結晶	分極後	4250	2426	—	63.0
	d	単結晶	分極後	3895	2135	—	65.5
デバイス	実施例 1	A	ユニモルフ	3629	1265	50.8	—
	実施例 2	C	ユニモルフ	4320	1360	64.7	—
	比較例 1	a	ユニモルフ	5430	670	20.6	—
	比較例 2	c	ユニモルフ	4196	1315	40.2	—
	実施例 3	A+B	バイモルフ	—	—	60.2	—
	実施例 4	C+D	バイモルフ	—	—	69.8	—
	比較例 3	a+b	バイモルフ	—	—	31.2	—
	比較例 4	c+d	バイモルフ	—	—	45.1	—

表1中に記載した圧電体A、B、C、Dは、本発明の圧電デバイスに用いた圧電単

結晶であり、圧電体a、bは比較例の圧電デバイスに用いた圧電セラミックスであり、圧電体c、dは、巨大横効果圧電特性を付与しない圧電単結晶である。これらの圧電体は、すべて、長さ13mm×幅4mm×厚さ0.36mmの矩形板状である。また、金属板(シム板)は42ニッケル合金板である。

[0029] また、圧電体A、B、C、Dは、巨大横効果圧電特性を付与する処理を行ったモノドメイン圧電単結晶である。すなわち、横振動モードの電気機械結合係数 k_{31} が70%以上であり、圧電歪定数 $-d_{31}$ が1200pC/N以上を有する単結晶である。圧電体a、bは、比較例として用いた圧電セラミックスであり、圧電体c、dは、PZNT91/09の単結晶であるが、巨大横効果圧電特性を付与しなかった圧電単結晶であり、比較例の圧電デバイスに用いたものである。なお、表1中の ϵ_r は誘電率を示すものである。

[0030] 実施例1は、上記圧電体Aを用いた圧電ユニモルフ、実施例2は、上記圧電体Cを用いた圧電ユニモルフである。実施例1、2の屈曲振動の電気機械結合係数 k_b は、それぞれ50.8%及び64.7%となっている。

[0031] これに対して、比較例1は、上記圧電セラミックスからなる圧電体aを用いた上記圧電ユニモルフ、比較例2は、圧電単結晶からなる上記圧電体cを用いた圧電ユニモルフである。比較例1、2の屈曲振動モードの電気機械結合係数 k_b は、それぞれ20.6%及び40.2%であり、非常に小さい値となっている。

[0032] 実施例3は、上記した(圧電体A+圧電体B)を用いたシリーズ型圧電バイモルフ、実施例4は、(圧電体C+圧電体D)を用いたシリーズ型圧電バイモルフである。実施例3、4の屈曲振動の電気機械結合係数 k_b は、それぞれ60.2%及び69.8%であった。比較例3は、圧電セラミックスからなる(圧電体a+圧電体b)を用いたシリーズ型圧電バイモルフ、比較例4は、上記(単結晶c+単結晶d)を用いたシリーズ型圧電バイモルフである。比較例3、4では、屈曲振動の電気機械結合係数 k_b はそれぞれ31.2%及び45.1%となっており、本発明の60%以上を達成することはできない。

[0033] 次に、圧電ユニモルフ及び圧電バイモルフの振動特性の評価を行った。

[0034] まず、素材となる圧電体について説明する。

[0035] 図4は、PZNT91/09単結晶自体の横振動モードの電気機械結合係数 k_{31} モードにおける素子インピーダンスの周波数特性を示すものである。曲線31は、インピーダ

ンス曲線、曲線32は、位相曲線である。図4に示す単結晶では、電気機械結合係数 $k_{31} = 85.6 \sim 86.2\%$ である。図5は、図4に対応するPZTセラミックス自体の素子インピーダンスの周波数特性を示すものである。曲線33は、インピーダンス曲線、曲線34は、位相曲線である。図5のPZTセラミックスでは、横振動モードの電気機械結合係数 $k_{31} = 37.0\% \sim 37.3\%$ である。

[0036] 図6は、PZNT91/09単結晶を使用した実施例の圧電ユニモルフの屈曲振動の電気機械結合係数 k_b モードにおける素子インピーダンスの周波数特性を示すものである。そこでの曲線35はインピーダンス曲線、曲線36は位相曲線である。図6の屈曲振動の電気機械結合係数 k_b は64.7%である。図7は、図6に対応するPZTセラミックスを使用した比較例の圧電ユニモルフのインピーダンスの周波数特性を示すものである。曲線37はインピーダンス曲線、曲線38は位相曲線である。図7のPZTセラミックスを使用した圧電ユニモルフの屈曲振動の電気機械結合係数 k_b は20.6%である。

[0037] 図8は、PZNT91/09単結晶を使用した圧電バイモルフの屈曲振動の電気機械結合係数 k_b モードにおける素子インピーダンスの周波数特性を示すものである。曲線39はインピーダンス曲線、曲線40は位相曲線である。図8に示すPZNT91/09を用いた圧電バイモルフの屈曲振動の電気機械結合係数は、 $k_b = 69.8\%$ である。図9は、図8に対応するPZTセラミックスを使用した比較例の圧電バイモルフのインピーダンスの周波数特性を示すものである。曲線41はインピーダンス曲線、曲線42は位相曲線である。図9のPZTセラミックスを使用した比較例の圧電バイモルフの屈曲振動の電気機械結合係数 $k_b = 31.2\%$ である。

[0038] 以上から明らかなように、横振動モードの電気機械結合係数 k_{31} が70%以上で圧電歪定数 $-d_{31}$ が1200pC/N以上である、すなわち、巨大横効果圧電性能を有するPZNT91/09又はPMNTからなる圧電単結晶を用いた本発明の圧電ユニモルフ又は圧電バイモルフは、横振動特性が従来に比べ極めて優れている。さらに、本発明の圧電デバイスはインピーダンスカーブの山谷比(反共振抵抗値÷共振抵抗値)がPZTセラミックスを用いた圧電デバイスに比べ3桁大きく、優れた圧電性を示すことが明らかである。

[0039] 次に、本発明の圧電デバイスの経時特性の評価結果について説明する。

[0040] まず、室温下での圧電デバイスの経時による屈曲振動モードの電気機械結合係数 k_b の変動を明らかにした。図10は、このことを示すもので、横軸に時間(hr) (対数目盛で表示)をとり、縦軸に屈曲振動の電気機械結合係数 k_b の値をとり、その値が時間の経過と共に変化する状況を示したグラフである。曲線51は、モノドメイン圧電単結晶(PZNT91/09)を用いた上記実施例4の圧電バイモルフの経時変化曲線である。圧電単結晶板は、長さ13mm×幅4mm×厚さ0.36mmのモノドメイン化した巨大横効果圧電性が得られたもので、 k_{31} が70%以上、 k_{33} が95%、 d_{33} が2500pC/N以上のPZNT91/09である。単結晶板面内(長さ13mm×幅4mm)でモノドメイン化した圧電バイモルフでは、当初の屈曲振動の電気機械結合係数 k_b の値70%は、約1年経過後も全く劣化することなく、70%を保持している。なお、この時のシム材には、リン青銅板を使用した。

[0041] これに対して、曲線52は、比較例の単結晶板面内(長さ13mm×幅4mm)でマルチドメイン化した圧電単結晶を用いた圧電バイモルフの経時変化曲線である。このマルチドメイン圧電単結晶は、 k_{31} が66%、 k_{33} が92%、 d_{33} が2426pC/NのPZNT91/09である。当初の屈曲振動の電気機械結合係数 k_b の値45%は、時間の経過と共にその値が劣化し、1年後には29%まで低下し約2/3になった。

[0042] 曲線53は、PZTセラミックスを用いた比較例の圧電バイモルフの屈曲振動の電気機械結合係数 k_b の経時変化を示すものである。当初から屈曲振動の電気機械結合係数 k_b の値が32%と低く、1年後もほとんど変化していない。PZTセラミックスは、結晶粒径が2〜5 μ mで、分極後のドメイン壁の移動が結晶粒界でピンングされてドメイン構造は分極直後の値にほぼ固定されている。従って、殆ど経時変化しないのである。

[0043] 上記マルチドメイン圧電単結晶を用いた圧電バイモルフの経時変化曲線52は、当初の屈曲振動の電気機械結合係数 k_b の値は45%であったが、時間の経過と共にその値が劣化し、1年後には、PZTセラミックスを用いた圧電バイモルフの経時変化曲線53と同等となった。これは、マルチドメイン圧電単結晶では容易にドメイン壁の移動が起こり、経時と共により安定なマルチドメイン単結晶に変化するためである。

- [0044] 次に、接着等が単結晶強誘電体ドメインに与える影響の評価について、そのドメインを直接観察することにより明らかにした。すなわち、ドメインを透過型偏光実体顕微鏡で直接観察することによってその挙動を調べ、安定してモノドメイン化が実現できる条件を見出した。接着等が単結晶強誘電体ドメインに与える影響の評価結果について説明すると次の通りである。
- [0045] 巨大 k_{31} をもつモノドメインPZNT単結晶は金属板(シム板)との接着後、
- (i) 単結晶と金属板、すなわちシム板との接触界面に生じる応力がモノドメインに与える影響、
 - (ii) 単結晶とシム板との熱膨張係数の違いにより発生する応力がモノドメインに与える影響
- 等が原因となって、そのユニモルフ及びバイモルフ特性を変化させる可能性があった。従来のPZTセラミックスでは、外部からそのドメイン配向へ与える応力の影響は、 $2\sim 5\mu\text{m}$ からなる結晶粒子内に留まっていた。一方、単結晶では結晶粒界がないので、ドメイン壁の移動(変化)をピンング(阻止)することができず、外部からの応力の影響が単結晶板全体に及ぶ。この場合、圧電デバイス特性が大きく変化することが予想される。
- [0046] 従って、モノドメインに影響を与えない接着剤材質の選定や接着方法の検討が重要となる。さらに、単結晶やシム板表面の表面粗さ等について、接触界面での応力発生の有無の観点から、その最適条件を見出す必要があった。
- [0047] また、接着剤の材質や接着方法が、経時特性上での誘電・圧電特性の信頼性に与える影響についても、圧電デバイスの実用化の見地から検討を行った。以下、特に強誘電体ドメインに大きな影響を与えた接着剤について説明する。
- [0048] 厚み方向に分極処理済みの $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}]_3\text{O}$ (PZNT95.5/4.5) 単結晶板(長さ13mm×幅4mm×厚さ0.36mm)と前述のシム材と同一形状のスライドガラス板(厚さ0.10mm)を、それぞれ、常温固化2液性エポキシ樹脂及び常温固化1液性シアノアクリレート材の二種類の接着材で貼り合わせ、圧電ユニモルフを作製した。得られたユニモルフ板面(長さ13mm×幅4mm)を透過型偏光実体顕微鏡でクロスニコル(直交偏光)下で観察し、強誘電体ドメインの数が接着によりどのよう

に変化するかを調べた。

[0049] 表2は、巨大圧電性能($k_{31}=86.0\%$)を有するモノドメインPZNT95.5/4.5単結晶板(実施例5)と、従来例である $k_{31}=64.0\%$ をもつマルチドメインPZNT95.5/4.5単結晶板(比較例5)に関して、接着前後で単結晶板内(長さ13mm×幅4mm)におけるドメイン数(個数)を示したものである。

[0050] 表2より、巨大圧電性能をもつ実施例5の単結晶板では、接着前後および接着材質によらずドメイン数は変化せず、モノドメインが保持されていることが明らかとなった。一方、比較例5のマルチドメイン単結晶板ではドメイン数が接着前後で1.5〜2倍に増え、接着材質にも依存することが分かった。強誘電体ドメイン数の変化は横振動モードの電気機械結合係数 k_{31} の値に直接影響し、そのドメイン数の増加は横振動モードに関する分極の減少に対応するものと考えられた。

[0051] さらに、モノドメイン単結晶板を透過偏光で詳細に観察した結果、単結晶板の6面付近や、シム材及び接着層付近に、応力が集中している様子が観測された。すなわち、この応力集中がモノドメインを保つ原動力であり、単結晶板の6面やシム材及び接着層がドメイン壁(ドメイン同士の境界)の発生(マルチドメイン化)をピンング(阻止)するものと考えられた。

[0052] 一方、マルチドメイン単結晶板では、単結晶板内に既に存在するドメイン壁がシム材との接着によって発生した応力を緩和するため移動し、より安定なドメイン状態に変化するものと考えられた。さらに、デバイス化に伴って発生する応力とドメイン壁の移動との現象を通して、マルチドメイン単結晶板を使用した圧電デバイスの圧電性能の経時劣化も説明することができる。

[0053] [表2]

	強誘電体ドメイン数(長さ 13mm×幅 4mm)			
	エポキシ樹脂 (2液性)		シアクリレート材 (1液性)	
	接着前	接着後	接着前	接着後
実施例 5 ($k_{31}=86.0\%$)	1 個 (モノドメイン)	1 個 (モノドメイン)	1 個 (モノドメイン)	1 個 (モノドメイン)
比較例 5 ($k_{31}=64.0\%$)	8 個 (マルチドメイン)	13 個 (マルチドメイン)	11 個 (マルチドメイン)	20 個 (マルチドメイン)

請求の範囲

- [1] $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 固溶体単結晶又は $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 固溶体単結晶から成る単結晶板を厚み方向及び板面内でモノドメイン化して巨大横効果圧電特性を付与した単結晶板を、モノドメインのまま金属板に貼り合わせてなることを特徴とする圧電デバイス。
- [2] 前記単結晶板と金属板とを繰り返し積層してなることを特徴とする請求項1記載の圧電デバイス。
- [3] 前記単結晶板は、圧電特性値が分極直後の値から経時劣化しない単結晶板であることを特徴とする請求項1又は2記載の圧電デバイス。
- [4] 前記圧電デバイスが圧電ユニモルフであって、屈曲振動モードの電気機械結合係数 k_b が50%以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の圧電デバイス。
- [5] 前記圧電デバイスが圧電バイモルフであって、屈曲振動モードの電気機械結合係数 k_b が60%以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の圧電デバイス。
- [6] モノドメイン単結晶板の6面をドメイン壁の移動を阻止する面としたことを特徴とする請求項1〜5の何れかに記載の圧電デバイス。
- [7] 単結晶板を貼り合わせる金属板及び接着層をドメイン壁の移動を阻止する部材としたことを特徴とする請求項1〜5の何れかに記載の圧電デバイス。

[図1]

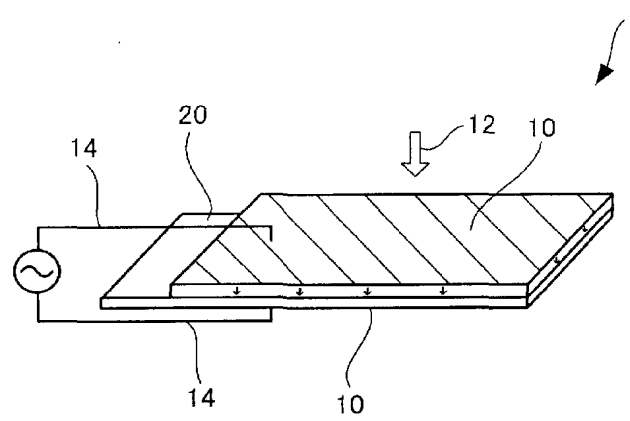


Fig. 1

[図2]

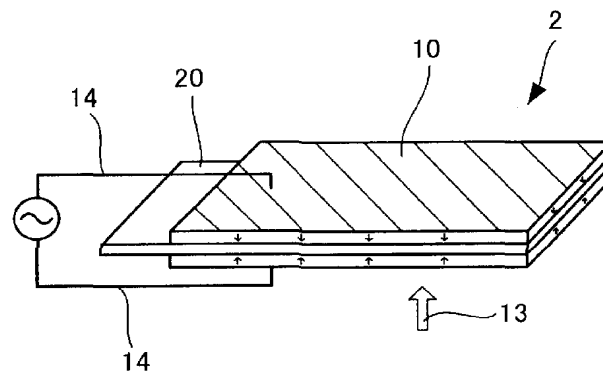


Fig. 2

[図3]

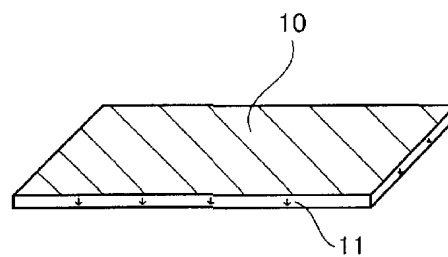


Fig. 3

[図4]

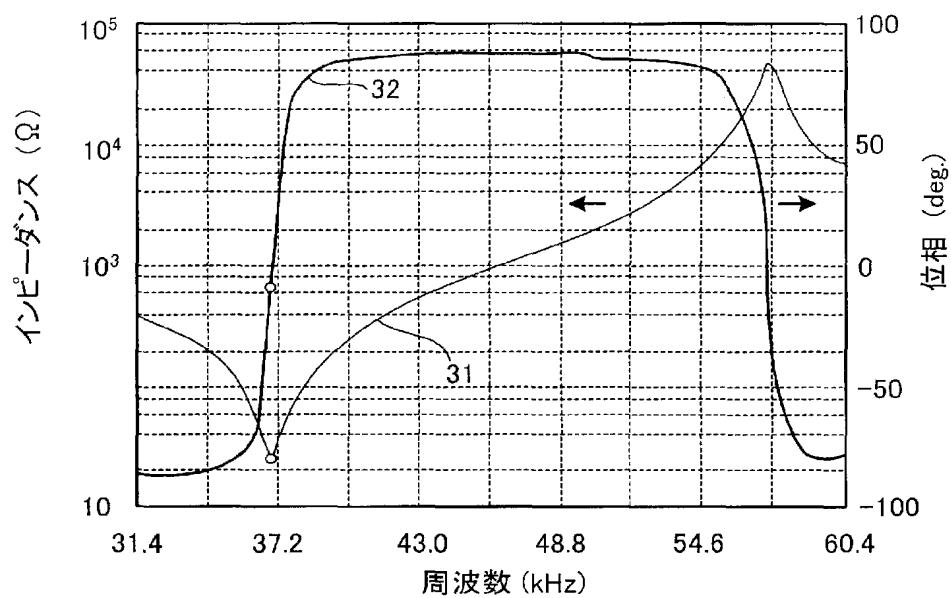


Fig. 4

[図5]

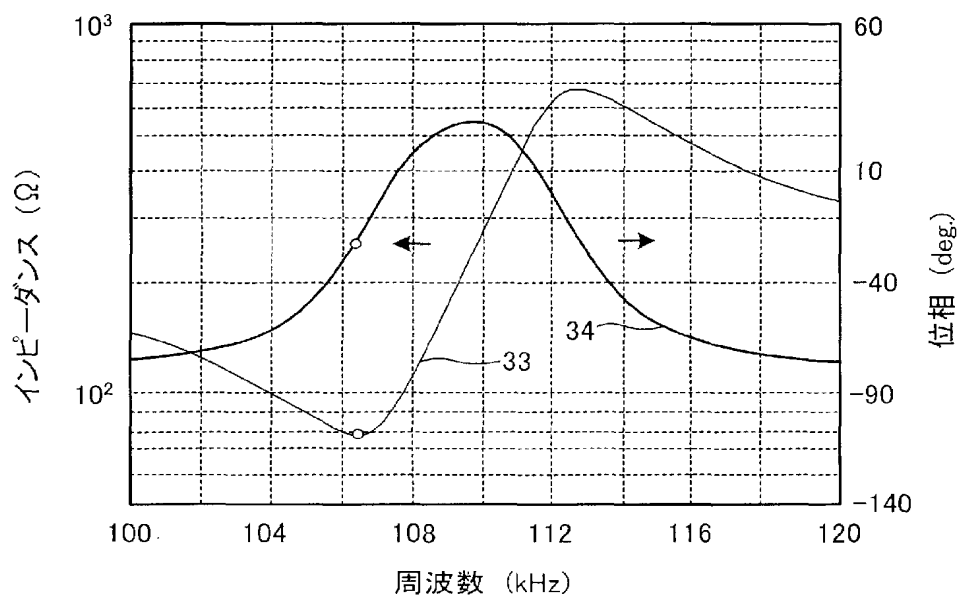


Fig. 5

[図6]

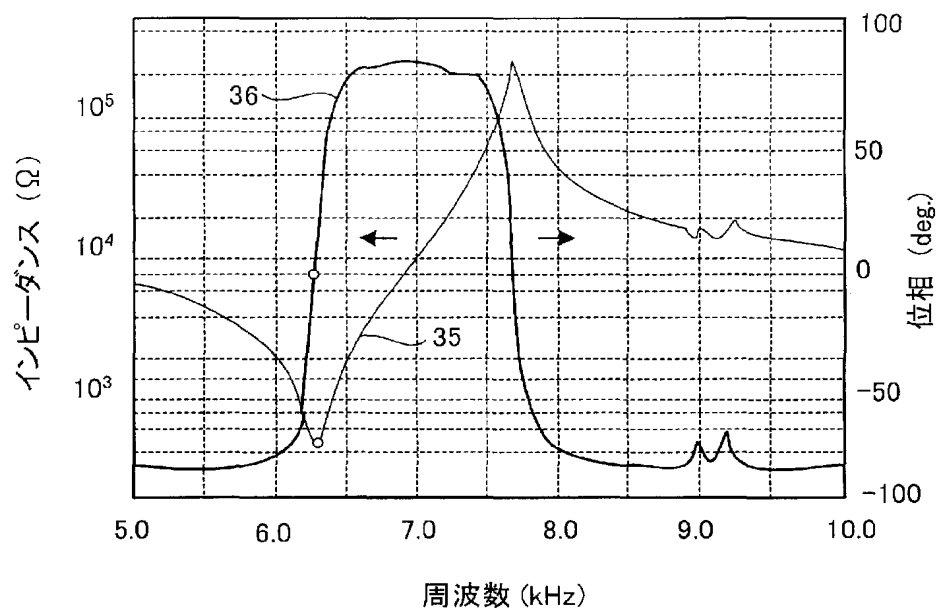


Fig. 6

[図7]

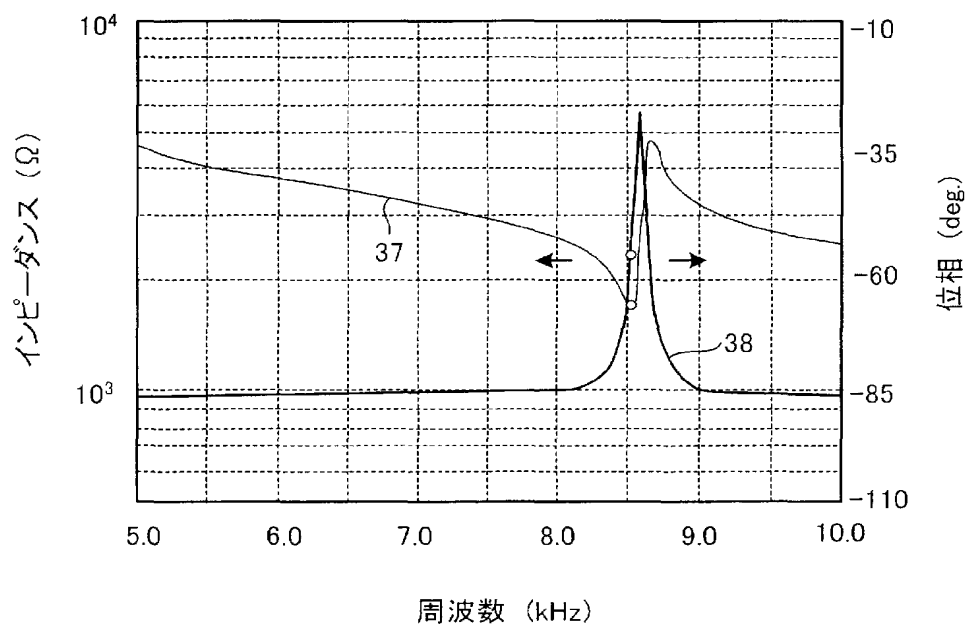


Fig. 7

[図8]

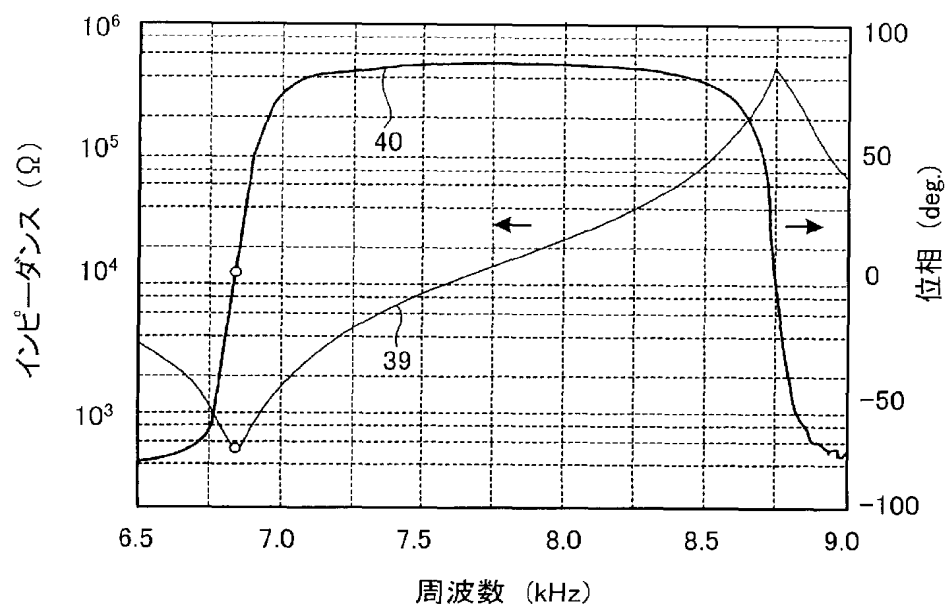


Fig. 8

[図9]

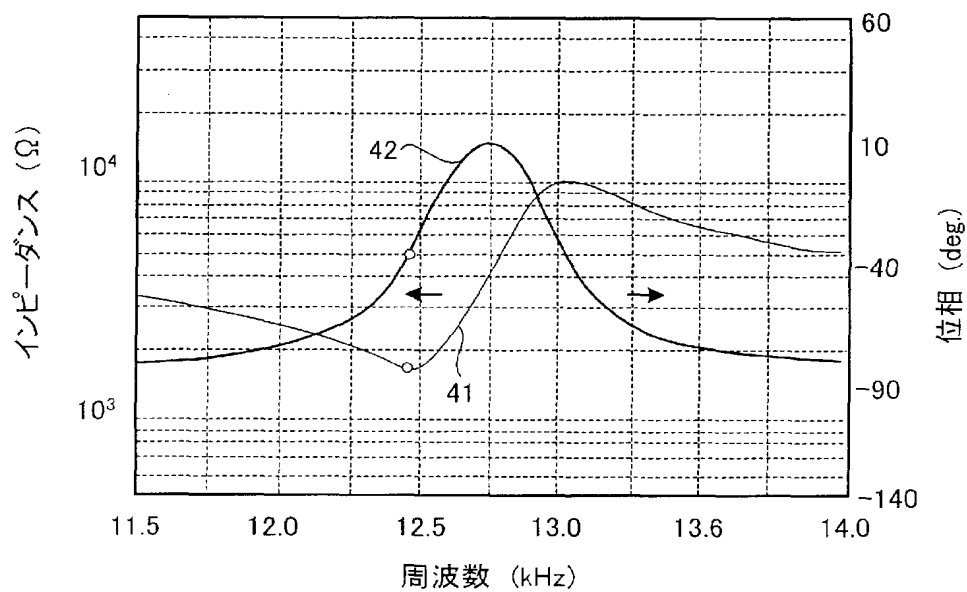


Fig. 9

[図10]

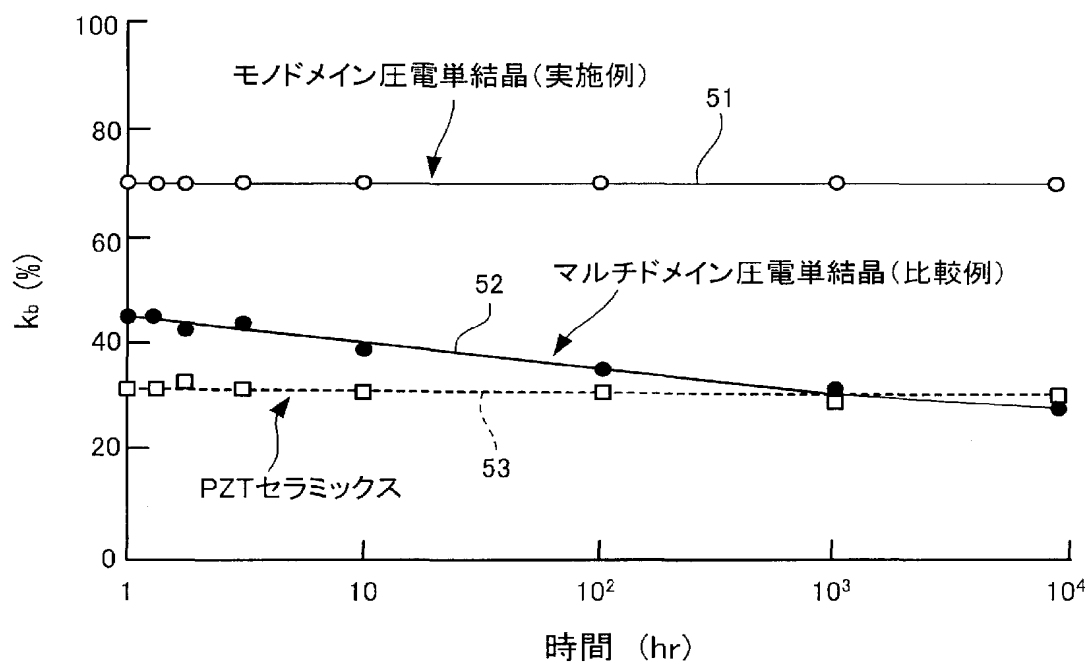


Fig. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L41/08, 41/187, 41/22, H03H9/17, H04R17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L41/08, 41/187, 41/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-282986 A (Toshio OGAWA), 03 October, 2003 (03.10.03), Par Nos. [0009] to [0044] & US 2003/0178914 A1 Par Nos. [0011] to [0061]	1-7
Y	JP 4-245488 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 02 September, 1992. (02.09.92), Par Nos. [0011] to [0013]; Figs. 2 to 3 & US 5233256 A Column 6, line 25 to column 7, line 52; Figs. 2 to 3	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 February, 2005 (01.02.05)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01L41/08, 41/187, 41/22, H03H9/17, H04R17/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01L41/08, 41/187, 41/22		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-282986 A (小川 敏夫), 2003. 1 0. 03, 段落【0009】-【0044】 & US 2003/0178914 A1, 段落【0011】- 【0061】	1-7
Y	J P 4-245488 A (株式会社村田製作所), 1992. 09. 02, 段落【0011】-【0013】, 第2図-第3図 & US 5233256 A, 第6欄第25行-第7欄第52 行, 第2図-第3図	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01. 02. 2005	国際調査報告の発送日 15. 2. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 國島 明弘	4M 3238 電話番号 03-3581-1101 内線 3460